



TITLE:

# パイ共役系の電子物性に関する理論的研究

AUTHOR(S):

佐藤, 徹

---

CITATION:

佐藤, 徹. パイ共役系の電子物性に関する理論的研究. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 80-81

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197620>

RIGHT:

## パイ共役系の電子物性に関する理論的研究

### Theoretical Study on Electronic Properties of pi-Conjugated Systems

京都大学工学研究科分子工学専攻 佐藤 徹

## 1 背景と目的

熱活性型遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence; TADF) は、リン光に続く次世代の有機 EL 素子の発光機構として期待されている [1]。電極より注入された電子・正孔は、25%が一重項励起子に 75%が三重項励起子となる。三重項状態  $T_1$  と励起一重項状態  $S_1$  のエネルギー差  $\Delta E_{ST}$  が接近している場合、 $T_1$  励起子は熱励起により逆系間交差 (reverse intersystem crossing; RISC) を引き起こし、 $S_1$  励起子となる。このようにして生成した  $S_1$  励起子からの発光を TADF と呼ぶ。従って TADF では、 $T_1$  励起子と  $S_1$  励起子の両方を利用することができる。TADF が発現する必要条件は、 $\Delta E_{ST}$  が十分に小さいことである。 $S_1$  と  $T_1$  のエネルギー差は、交換積分を  $J$  として  $\Delta E_{ST} = 2J$  と書く事ができる。いまの場合、電子と正孔の占有する分子軌道を  $\psi_1$  と  $\psi_2$  とすると交換積分  $J$  は

$$J = \int \int \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (1)$$

であるので、 $\psi_1$  と  $\psi_2$  の軌道の重なりを小さくすることで  $\Delta E_{ST}$  を小さくすることができる。これは HOMO と LUMO が分離したドナー-アクセプター連結系で実現できる。この指針に基づいた TADF 分子が多数報告されている [2]。TADF を発現する分子としては、以前より  $C_{60}$  などのフラレーン等でも知られていた [3]。これらは、ドナー-アクセプター型ではない。この TADF の発現機構を解明することで、ドナー-アクセプター型とは異なる分子設計指針を得る事が期待できる。

## 2 検討内容

本研究では、TADF を発現する分子の設計指針について検討し、対称性による相互作用の選択則、内部転換による無輻射遷移の抑制を目指した TADF 分子の理論設計について議論した。

## 3 結果と考察

分子の高い対称性に由来する選択則を利用することで、 $S_1$  や  $T_1$  以外の励起状態間  $S_m - T_n$  の RISC を介した TADF が可能であると考えられる。例えば  $T_2 - T_1$  間の電気双極子遷移が対称禁制で、 $T_2 - S_1$  間のスピン 軌道相互作用が対称許容であるような電子構造を有する場合、 $T_2$  励起子の蛍光輻射失活は抑制されており、しかも  $T_2 - S_1$  間の  $\Delta E_{ST}$  も小さければ、 $T_2 - S_1$  の RISC を介した TADF が発現すると考えられる。このような発光を対称規制 TADF(SC-TADF) と定義する [4]。 $C_{60}$  や TADF 機構による有機 EL 素子として最初に応用された  $Sn$  ポルフィリン錯体 [1] がこの機構によることが TD-DFT 計算の結果明らかになった [5, 6]。この機構に基づく TADF 分子はドナー-アクセプター系に限定されない。新規に設計した分子については原論文 [4] に記述されている。

一般に発光効率を向上させるためには、内部転換による無輻射遷移を抑制することが必要である。SC-TADF 機構では無輻射遷移の抑制はとりわけ重要である。振電相互作用密度解析により、無輻射遷移を解析・抑制することができる [7, 8, 9].

## 参考文献

- [1] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, and C. Adachi, *Adv. Mater.* **21**, 4802(2009).
- [2] 総説としては C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 060101 (2014).
- [3] F. A. Salazae, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 361 (1997).
- [4] T. Sato, M. Uejima, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **3**, 870-878(2015).
- [5] M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, 投稿中.
- [6] Y. Kameoka, T. Sato, K. Tanaka, 投稿準備中.
- [7] M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, *Chem. Phys.* **430**, 47(2014).
- [8] M. Uejima, T. Sato, M. Detani, A. Wakamiya, F. Suzuki, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Tanaka, Y. Murata, C. Adachi, and H. Kaji, *Chem. Phys. Lett.* **602**, 80 (2014).
- [9] M. Uejima, T. Sato, D. Yokoyama, K. Tanaka, and J.-W. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244 (2014).

## 発表論文

- (1)K. Shizu, H. Tanaka, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, 印刷中. (2)N. Haruta, T. Sato, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, 印刷中. (3)K. Shizu, M. Uejima, H. Nakamura, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, *Phys. Rev. Appl.* **3**, 014001 1-7(2015). (4)T. Sato, M. Uejima, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **3**, 870-878(2015). (5)Y. Kameoka, M. Uebe, A. Ito, T. Sato, K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **615**, 44-49(2014). (6)N. Haruta, T. Sato, K. Tanaka, *Tetrahedron* **70**, 3510-3513 (2014). (7)M. Uejima, T. Sato, D. Yokoyama, K. Tanaka, J.-W. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244-14256(2014). (8)M. Uejima, T. Sato, M. Detani, A. Wakamiya, F. Suzuki, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Tanaka, Y. Murata, C. Adachi, H. Kaji, *Chem. Phys. Lett.* **602**, 80-83(2014). (9)Y. Kameoka, T. Sato, T. Kouyama, K. Tanaka, T. Kato, *Chem. Phys. Lett.* **598**, 69-74(2014). (10)M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, *Chem. Phys.* **430**, 47-55(2014). (11)T. Sato, E. Lijnen, A. Ceulemans, *J. Chem. Theo. Comput.* **10**, 613-622(2014). (12)N. Uchida, T. Sato, J. Kuwabara, Y. Nishimura, T. Kanbara, *Chem. Lett.* **43**, 459-461(2014).